



# Design, synthesis and property of -conjugated polymers with optical and magnetic functionalities

著者	秦 志勇
発行年	2017
その他のタイトル	光学および磁気特性を有するパイ共役系高分子の設計、合成および特性
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第8047号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00148139">http://hdl.handle.net/2241/00148139</a>

氏 名 秦 志勇  
学 位 の 種 類 博 士 (工学)  
学 位 記 番 号 博 甲 第 8047 号  
学 位 授 与 年 月 日 平 成 29 年 3 月 24 日  
学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当  
審 査 研 究 科 数 理 物 質 科 学 研 究 科  
学 位 論 文 題 目

Design, synthesis and property of  $\pi$ -conjugated polymers with optical and magnetic functionalities

(光学および磁気特性を有するパイ共役系高分子の設計、合成および特性)

主	査	筑波大学准教授	博士(工学)	後藤博正
副	査	筑波大学准教授	工学博士	小林正美
副	査	筑波大学助教	博士(工学)	川島英久
副	査	国立研究開発法人 産業技術総合研究所	機能化学研究部門スマート材料グループ グループ長 博士(工学)	木原秀元

## 論 文 の 要 旨

本論文は、共役系高分子に光学活性な置換基や常磁性をもつ置換基を導入し、光学活性で磁性や電氣的に活性な多機能型高分子の合成を目的としている。この目的を達成するため、共役系主鎖骨格に側差に光学活性置換基、安定ラジカルをもつ置換基をもつチオフエン、フルオレンそしてイソチアナフテンを共重合化し、これを実現している。

第一章では共役系高分子の現在までの歴史と共役系高分子の分子構造、合成法、分子設計の指針を説明している。ポリアセチレンに始まり、ポリチオフエン、ポリピロールやポリアニリンにつながり現在の有機エレクトロニクスに発展する歴史を解説している。

第二章では宮浦-鈴木カップリングを用いて新しい構造と機能性をもつ高分子の探索を行っている。アキラルあるいはキラルなチオフエンユニットやアゾベンゼンを側鎖にもつチオフエンユニットをアルキル基をもつベンゼンユニットとパラジウム触媒を用いて共重合させている。この分子構造を赤外線吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルで確認している。また分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定し、この反応によりコポリマーができていることを確認している。

第三章では、2,6-di-tert-butylphenoxy radicals を側鎖にもつ常磁性高分子を合成し、この構造と磁氣的・光学的性質を調べている。常磁性置換基を側鎖にもつチオフエンユニットと光学活性なアルキル基をも

つフルオレンユニットあるいはチオフェンユニットを交互共重合させ、磁性ユニット・光学活性ユニットの連続から成る高分子の合成に成功している。この分子構造を赤外線吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルで確認している。これとあわせてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定の結果、本重合反応によるコポリマーの生成を確認している。また電子スピン共鳴法により常磁性種の存在とスピン濃度を測定している。さらに円偏光二色性スペクトルによりその光学活性を確認している。次に、電気化学的測定により酸化電位を見積もっている。以上により、常磁性と低いバンドギャップや円偏光二色性や光学回転をもつ電気・光・磁気活性な高分子の合成に成功している。

第四章ではイソチアナフテンをベースにした共役系骨格を主鎖にもち、側鎖にボルネオールをもつ光学活性なローバンドギャップポリマーを合成している。通常トリメチルスズを置換したイソチアナフテンを合成するのは困難であるが、独自の実験の工夫によりこれを大量合成することに成功している。次に、これを用いて Pd(0) により右田-小杉-Stille カップリング反応を行い、ローバンドギャップユニットであるイソチアナフテン部位と 2,6-di-tert-butylphenoxy radicals をもつチオフェンユニットとの共重合を行っている。これにより多機能性を得ている。

第五章では[1,1'-biphenyl]-4-yl benzoateをメソゲンコアにもつキラルドーパントを作成し、これを用いて光学活性でらせん構造をもつコレステリック液晶電解液を作成し、ここで電氣的・光学活性な共役系高分子を合成している。この表面構造と分光学的性質を調べている。その結果、コレステリック液晶からの分子転写が生じたことを確認している。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕ローバンドギャップポリマーの基礎骨格となるイソチアナフテンの合成は既報による方法をもとに、独自の工夫による効率的な実験方法を用いて高い収率と大量のサンプル合成に成功している。得られたモノマーおよびポリマーの分子構造は赤外線吸収スペクトル測定および核磁気共鳴スペクトル測定により確認している。紫外-可視吸収スペクトルでバンドギャップ、サイクリックボルタンメトリーで HOMO をそれぞれ見積もっている。また Density functional theory (DFT)により理論的なバンドを算出し、これを実測値と比較している。磁性については電子スピン共鳴法で常磁性を確認するとともにスピン濃度を調べている。また気相によるヨウ素ドーピングを In-situ でおこない、キャリアの発生を確認している。以上より磁性・電氣的活性・光学活性をあわせもつ電子・光・磁気機能性高分子の合成に成功している。これにより高分子合成、 $\pi$  共役系高分子、電解合成の分野に新たな知見をもたらした。

〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 14 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。